BEITRAG ZUR ANALYSE

DER

GETREIDESORTEN UND DEREN MEHLE

UND

UEBER DIE

METHODEN DER ZUCKERBESTIMMUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
ZU ROSTOCK.

VON

WILHELM PILLITZ,
ASSISTENT AN DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION ZU WIESBADEN.

WIESBADEN.
DRUCK VON CARL RITTER.
1871.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553620_0167

BEITRAG ZUR ANALYSE

DER

GETREIDESORTEN UND DEREN MEHLE

UND

UEBER DIE

METHODEN DER ZUCKERBESTIMMUNG.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
ZU ROSTOCK.

VON

WILHELM PILLITZ,
ASSISTENT AN DER AGRICULTUR-CHEMISCHEN VERSUCHSSTATION ZU WIESBADEN.

WIESBADEN.
DRUCK VON CARL RITTER.
1871.

I.

Beitrag zur Analyse der Getreidesorten und deren Mehle.

Die Arbeiten, die bis jetzt über die Analyse der Getreidesorten und deren Mehle geliefert wurden, haben den Gegenstand noch keineswegs erschöpft; ein weites Feld der Forschung ist dem Chemiker in dieser Richtung noch geboten.

Schon die Bestandtheile der Getreidearten betreffend, sind die Chemiker noch im Zweifel, ob Zucker in denselben enthalten sei, so Mulder, Mitscherlich, Horsford, ja die beiden zuletzt Genannten bestreiten selbst die Anwesenheit des Dextrins.

Aeltere Chemiker hingegen wie Vauquelin, Payen etc. führen Zucker in ihren Getreideanalysen in gar nicht unbeträchtlichen Mengen an. Zudem sind die Trennungen der einzelnen Bestandtheile von einander, wie die der Stärke vom Dextrin, dieser beiden von der Cellulose und der letzteren von den inkrustirenden und stickstoffhaltigen Körpern, durchaus nicht so scharf, so exact, dass die Resultate ein genaues quantitatives Maass für die Mengenverhältnisse ausdrücken. Die Principien, nach denen die Bestimmungen früher ausgeführt wurden und theilweise noch werden, sind mannigfach. So gibt Bolley in seinem «Handbuch der chemisch technischen Untersuchungen» pag. 415 folgenden Weg zur Bestimmung der Stärke an:

Eine gewogene Mehlmenge wird nach vorherigem Auswaschen mit Wasser und Extraction mit Aether, vom Filter getrennt, sodann mit Wasser und «einigen» Procenten Schwefelsäure so lange gekocht, bis mit Jod keine Bläuung mehr eintritt. Man verdünnt die Lösung, stumpft mit kohlensaurem Baryt ab, filtrirt, wäscht mit Wasser nach, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein und trocknet den so erhaltenen Krümelzucker bis zur Gewichtsconstanz.

16 Theile Stärkemehl entsprechen 18 Theile Krümelzucker.

Es kann übrigens die Bestimmung des Stärkemehls aus der Differenz der ursprünglich genommenen Mehlmenge und der darin gefundenen Bestandtheile ausgeführt werden.

Behufs einer Bestimmung der Zellstoffe wird eine gewogene Mehlmenge mit englischer Schwefelsäure übergossen, die mit etwas mehr als ihrem gleichem Gewichte Wasser verdünnt ist. Man lässt 24 Stunden stehen, erwärmt sodann im Wasserbade bis die saure Flüssigkeit durch Wasserzusatz sich nicht mehr trübt, verdünnt mit Wasser, filtrirt, wäscht die Zellstoffe auf dem Filter mit warmem Wasser aus, trocknet bei 100^0 und wägt.

Poggiale*) theilt mit, dass bei einer successiven Behandlung der Vegetabilien mit Säuren und Alkalien, behufs der Bestimmung der Holzfaser, stets ein Verlust an derselben entsteht und zwar nachweislich aus dem Grunde, weil ein Theil der Cellulose in Glucose verwandelt wird. Er schlägt deshalb vor, die Cellulose mittelst Diastase darzustellen. Behandelt man eine so erhaltene Cellulose mit 10 Theilen Wasser nnd 1 Theil rauchender Salzsäure, so geben 100 Theile Faser 19 bis 20 Theile Glucose.

Man entfernt übrigens, ohne dass die Cellulose wesentlich angegriffen wird, das Dextrin und die Stärke, indem man z. B. 10 Grm. Weizen mit einer Mischung von 300 Grm. Wasser und 6 Grm. rauchender Salzsäure kocht. Man wäscht den Rückstand bis man beim Befeuchten mit Jod keine Stärke mehr darin entdeckt. Die abgelaufene Flüssigkeit kocht man mit Schwefelsäure, um die darin enthaltene Stärke und das Dextrin in Glucose überzuführen und bestimmt diese mit Kupferoxydkali. Ferner bestimmt man den Stickstoff nach Peligot's Verfahren, — zieht das Fett mit Aether aus und bestimmt Wasser und Aschengehalt nach den gewöhnlichen Methoden. Die Differenz gibt die Holzfaser. Nach diesem Verfahren erhielt Poggiale im ägyptischen Béheri-Weizen folgende Resultate:

Wasser	12,175
Stärke + Dextrin . . .	65,440
Albumin	10,335
Fett	2,300
Asche	1,895
Holzfaser	7,855

*) Chem. Centralblatt 1859, p. 844. — Compt. rend. t. XLIX, p. 128–130.

Krocker*) bestimmt das Stärkemehl aus der Menge Kohlensäure, welche das, in gewogener Quantität der Substanz enthaltene Amylum entwickelt, wenn es in Zucker übergeführt, in einem gewogenen Apparate mit Hefe versetzt, der Gährung überlassen wird. Der Verf. glaubt, indem er die Anwesenheit von Zucker und Dextrin in dem Mehle bestreitet, keinen Fehler zu begehen, wenn er die ganze Menge Kohlensäure, welche aus Getreidefrüchten und deren Mehlsorten, nach der Ueberführung in Zucker, durch Hefe entwickelt wird, allein dem Stärkemehlgehalte zuschreibt. Es wird die Stärke durch Kochen mit verdünnter Säure in Zucker übergeführt und im Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare die entwickelte Kohlensäure bestimmt. 4 Aequivalente Kohlensäure entsprechen einem Aequivalente Stärke $= C_{12} H_{10} O_{10}$. Nach dieser Methode erhielt Krocker bei der Analyse verschiedener Sorten der einzelnen Getreide folgende Schwankungen im Stärkemehlgehalte. (Auf wasserfreie Substanz bezogen.)

Weizen	. .	52—67 Proc.
Roggen	. .	44—61 «
Hafer	. . .	36—40 «
Gerste	. . .	38—64 « etc.

Horsford**) «Ueber den Werth der Nahrungsmittel» verbrennt die zu untersuchende Mehlsorte mit Kupferoxyd, leitet gegen Ende der Operation Sauerstoff über die Substanz, entwickelt aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kupferoxyd, und führt ferner wörtlich an: Um die Resultate der Analyse in 100 Theilen Mehl auszudrücken, wurde der Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und Schwefel aus dem gefundenen Stickstoffe berechnet (indem die von Mulder aufgestellte Formel für das geronnene Eiweiss zu Grunde gelegt wurde). Diese Menge Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff, von den Gesammtmengen abgezogen, gibt die auf Stärke, Zucker, Gummi etc. kommenden Antheile der Elemente.

Die Holzfaser bestimmte der Verf. auf folgende Weise. Die betreffende Substanz wurde längere Zeit mit verdünnter Salzsäure behandelt, von Zeit zu Zeit die Flüssigkeit entfernt und von Neuem auf dieselbe Weise behandelt. Um noch Fett etc. zu entfernen, wurde ebenso verdünnte Kalilauge angewendet. Nach 2 Monaten dieser Behandlung wurde

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 57, p. 213.
**) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. 58, p. 170.

die Holzfaser gewaschen, getrocknet und gewogen. Beispielsweise möge die Form in der die Analyse angeführt wird, wiedergegeben werden.

Stickstoffhaltige Bestandtheile.	N — 3,00 C — 10,53 H — 1,31 O — 4,08 S — 0,23	= 19,15
Stickstofffreie Bestandtheile.	C — 35,23 H — 5,39 O — 39,15	= 79,77
	Asche . 0,70	
	Summe . 99,72.	

Dragendorff*) hat einen Weg der Stärkebestimmung in Anwendung gebracht, der auf der Unlöslichkeit des Stärkemehls in weingeistiger Kalilauge und seiner Ueberführbarkeit in löslichen Zucker, durch Malzauszug oder durch Erhitzen mit verdünnter Säure, beruht. Man erhitzt 2—3 Grm. der gepulverten und bei 100° getrockneten Substanz mit 25—30 Grm. einer 5 procentigen Lösung von Kalihydrat in absolutem Weingeist, in zugeschmolzenem Rohre 18—30 Stunden bei 110° C., filtrirt dann noch heiss durch ein mit Salzsäure extrahirtes, bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht den Filterrückstand erst mit heissem absolutem Alkohol, dann mit kaltem gewöhnlichem Weingeist, zuletzt mit Wasser, trocknet endlich zuerst bei 50° C. dann bei 100° C. und wägt. Der gefundene Gewichtsverlust entspricht dem Gehalte der Substanz an Eisweissstoffen, Fett, Zucker und einem Theile der Salze. Man erhitzt nun den Rückstand sammt dem zerschnittenen Filtrum mit 5 procentiger Salzsäure bis eine Probe mit Jod sich nicht mehr bläut, bringt ihn dann wieder auf ein gewogenes Filter, wäscht, trocknet und wägt. Der jetzt ermittelte Gewichtsverlust (die Differenz der Wägung 1 und 2) entspricht nach Dragendorff ziemlich genau dem Stärkemehlgehalt; nur die Anwesenheit von Mineralsubstanzen, welche unlöslich in Kali, Weingeist und Wasser, aber löslich in Salzsäure sind, könnten einen kleinen Fehler bedingen. Um diesen zu vermeiden, kann man die Umwandlung der Stärke in Zucker statt mit verdünnten Säuren durch Digestion mit Malzauszug bei 56° C. bewirken. Zur Controle kann end-

*) Chem. Centralblatt 1862, p. 523. — A. u. Th. Husemann, Die Pflanzenstoffe etc. S. 583.

lich noch der gebildete Zucker mit alkalischer Kupferlösung bestimmt werden.

A. Polson*) theilt eine Reihe von Analysen über Weizen, Mais, Reis, Gerste und Bohnen mit, ohne das Verfahren anzugeben, nach welchem die Untersuchungen ausgeführt wurden. Auffallend hohe Zahlen ergeben seine Zellstoffbestimmungen, so z. B.:

Weizen	. .	8,3 Proc.
Mais bis	.	20 «
Hirse	. .	25,4 « etc.

Millon**) gibt eine Reihe von Weizenanalysen mit 1,7—2 Proc. Holzfaser.

Klencke in seinem Werke «Verfälschung der Nahrungsmittel und Getränke» pag. 143, führt Payen's Weizenanalysen an mit 4,48 Proc. Zucker.

Fehling und Faiszt***), «über die Zusammensetzung einiger Getreidearten» bestimmen deren Wassergehalt durch Trocknen bei 100° C., den Stickstoff durch Verbrennen mit Natronkalk und die Holzsubstanz durch abwechselndes, zweimaliges Ausziehen von ungefähr 50 Grm. Körner mit verdünnter Säure (1 Theil Salzsäure auf 20 Theile Wasser) und verdünnter Kalilauge von 1,10 spec. Gewicht. Der Gehalt an Stärke und Fett wurde nicht direct bestimmt, sondern ergab sich aus der Differenz.

Fresenius†) gibt eine sehr schätzenswerthe Zusammenstellung von namentlich für landwirthschaftliche Berechnungen wichtigen Daten, indem er ausser der Analyse der Getreidearten und anderer Culturpflanzen noch folgende Punkte berührt:

1) Das Verhältniss der einzelnen Pflanzentheile zu einander z. B. Korn und Stroh.
2) Sämmtliche Bestandtheile der einzelnen Pflanzentheile.
3) Die Bestandtheile der Aschen der einzelnen Pflanzentheile.
4) Die Quantität Salze, welche dem Boden durch eine Ernte der verschiedenen Pflanzen entzogen wird u. s. w.

Die mitgetheilten Analysen sind den Abhandlungen und Schriften von Horsford, Krocker, Boussingault etc. entnommen.

---

*) Journ. f. prakt. Chemie. Bd 66, p. 321.
**) Journ. f. prakt. Chemie. Bd. 61, p. 340.
***) Chem. pharm. Centralblatt. 1852, p. 620.
†) In seinem Lehrbuche für Landwirthe und Forstmänner.

Berzelius *) theilt Einhof's Untersuchungen über die Gerste mit. Derselbe fand 11,2 Wasser, 18,75 Kleie oder Hülse und 70,05 Mehl d. i. Stärke plus Pflanzenleim. Die Stärke wurde durch Kneten einer gewogenen Mehlmenge in einem leinen Sack bei Wasserzufluss und durch Absitzenlassen und Trocknen bestimmt. In dem Sacke blieb Pflanzenfaser, verunreinigt durch Pflanzenleim und Stärke zurück. Aus dem abfiltrirten Wasser wurde durch Kochen 1,25 coagulirtes Eiweiss und durch weiteres Eindampfen ein Extract erhalten, aus dem Alkohol 3,52 Pflanzenleim und 5,21 Zucker auflöste, die durch Zusatz von Wasser und Abdestilliren des Alkohols getrennt wurden, indem der Pflanzenleim ungelöst, und der Zucker, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in der Flüssigkeit blieb.

J. Dumas **) schlägt behufs einer Reinigung der Zellstoffe verschiedener Pflanzentheile, ein Behandeln derselben mit Kali, Chlor, Essigsäure und nachheriges Auswaschen vor. Die fein vertheilte Substanz wird zuerst mit kaltem und warmem Wasser gewaschen, und sodann bei 80—100° C. mit einer Auflösung von $^1/_{10}$ Aetznatron oder Kali 2 Stunden lang in Berührung gelassen, man lässt darauf die Flüssigkeit abtropfen und presst mehrere mal aus. Nun setzt man die Zellstoffe in Wasser einem Chlorstrome aus und wäscht wieder. Nachher werden sie in der Wärme mit einer Auflösung von $^1/_{50}$ Kali behandelt, mit reinem Wasser und Essigsäure gewaschen, mit kochendem Wasser, Aether und Alkohol erschöpft und endlich in luftleerem Raume bei 100° getrocknet.

Die angeführten Methoden der Stärke- und Zellstoff-Bestimmung dürften grösstentheils kaum mehr zur Ausübung gelangen, da sie, speciell die Zellstoff-Bestimmungen, durch die Verfahren von Oudemans und von Fr. Schulze bereits verdrängt sind.

Die Oudemans'sche Methode ***) besteht in folgendem: Eine gewogene Menge gemahlenen Getreides wird bei 70° C. zwei Stunden lang mit einem kalt bereiteten Malzauszuge digerirt. Hiebei geht alle Stärke in Lösung, der Rückstand wird der Reihe nach mit verdünnter Kalilauge, warmem Wasser, Aether, Alkohol und Wasser behandelt, zuletzt bei 120° C. getrocknet und gewogen.

---

*) In seinem Lehrbuche der Chemie. 3. Aufl. Bd. 7, p. 551.

**) In seinem Handb. d. angewandten Chemie, übers. v. Buchner, Bd. 6, p. 15.

***) Mulder's Chemie des Bieres, p. 18.

Wolff*) kocht mit verdünnter Kalilauge von 1,25 Proc. Gehalt und mit verdünnter Essigsäure.

Ich habe diese Verfahren der Cellulose-Bestimmung mehrfach wiederholt und stets gefunden, dass die so erhaltene Cellulose allerdings sehr schön weiss ist, ferner dass durch die Diastase die Stärke auf eine ganz elegante Art total weggeschafft wird, jedoch ist die Cellulose nie frei von ganz beträchtlichen Mengen Stickstoff, ja selbst, nachdem nach Wolff's Vorschrift mit Kalilauge und Essigsäure gekocht wurde, konnte der Stickstoff nicht entfernt werden und man sah zwischen der, in der Waschflüssigkeit suspendirten Cellulose, ganz deutlich Flocken schwimmen, die sich durch eine grössere Weisse auszeichneten und nichts anderes als coagulirtes, schwerlösliches Eiweiss waren. Hievon abgesehen ist auch die Ausführung der Methode mit Schwierigkeiten verbunden. Zuvörderst ist das Filtriren der kalischen Waschwasser ziemlich schwierig, durch gewöhnliches Filtrirpapier fast unmöglich. Wenn man sich des sogenannten Kaffeepapiers, eines porösen filzigen Filters, bedient, geht die Filtration noch ziemlich gut von Statten. Das Papier wird jedoch durch den Einfluss des Alkalis bedeutend gelockert, so zwar, dass beim Abspülen der Cellulose vom Filter unvermeidlich Papierfasern mitgenommen werden. Das Decantiren der Waschwasser kann auch nicht ohne gewisse Verluste ausgeführt werden. Endlich wird die Cellulose von den angewandten Agentien angegriffen.

Von einer Baumwolle, die durch Behandeln mit Kalilauge, Essigsäure, warmem Wasser, Alkohol und Aether auf das sorgfältigste gereinigt war, wurden 0,3351 Grm. derselben nach Wolff's Vorschrift behandelt; nach der Digestion ergaben sich bloss 0,3199 Grm., somit ein Verlust von 4,54 Proc. Der Rückstand abermals der Digestion ausgesetzt ergab 0,3111 Grm., somit einen abermaligen Verlust von 2,6 Proc.

Das von Fr. Schulze angewandte und von Henneberg modificirte Verfahren der Cellulose-Bestimmung**) ist ursprünglich für die Bestimmung der Cellulose in Heu, Stroh und Kotharten in Anwendung gekommen und besteht in folgendem:

Der von der successiven Behandlung mit Wasser, Alkohol und Aether restirende Theil wird getrocknet, sodann in folgender Weise der Einwirkung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali unterworfen: Es

*) Wolff's Anleitungen, p. 148.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. 8, p. 497. — Wolff's Anleit., p. 149.

wird ein Theil der betreffenden Trockensubstanz 12—14 Tage lang bei höchstens 15° C. mit 0,8 Theilen chlorsaurem Kali und 12 Theilen verdünnter Salpetersäure von 1,10 spec. Gew. in zugestöpseltem Glase macerirt. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit etwas Wasser, filtrirt und wäscht zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser. Nach Beendigung des Auswaschens spült man den Inhalt des Filters in ein Becherglas und digerirt $^3/_4$ Stunden bei ungefähr 60° C. mit Ammonflüssigkeit (1 Thl. käufliches Ammon auf 50 Thl. Wasser), sammelt auf einem gewogenen Filter, wäscht mit derselben kalten Ammonflüssigkeit nach, bis das Filtrat ganz farblos abläuft und wäscht schliesslich mit kaltem und heissem Wasser, Alkohol und Aether völlig aus. Die so erhaltene Cellulose ist ein fast schneeweisses Product, dem feinsten Papiermaché ähnlich, das blos ganz geringe Spuren von Stickstoff enthält. Die angewandten Agentien greifen leider auch in diesem Falle, wenn auch in geringerem Maasse als bei Oudemans, die Cellulose an.

0,465 Grm. der gereinigten Baumwolle, der obigen Maceration und Waschung unterworfen, ergaben 0,4483 Grm., somit einen Verlust von 3,6 Proc. Cellulose.

Schliesslich das Princip meiner Bestimmungen. Wenn man Stärke oder fein gemahlenes Getreide mit äusserst schwach angesäuertem Wasser, einer höheren Temperatur und einem erhöhten Drucke aussetzt, so geht alle Stärke in Zucker über und es restiren die Zellstoffe und Hülsen, die bei der Procedur blos in einem ganz geringen Maasse angegriffen werden.

0,3123 der gereinigten Baumwolle, im zugeschmolzenen Rohre mit ca. 40 CC. saurem Wasser (3 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gewicht zu 1000 CC. mit Wasser verdünnt) 7 Stunden lang bei 140—145° C. im Paraffinbade digerirt, ergaben nach der Digestion 0,3110 Grm. Baumwolle, also eine Abnahme von 0,0013 Grm. = 0,4 Proc. Diese Menge Baumwolle war somit in Zucker umgesetzt worden. Das Filtrat reducirte die Fehling'sche Lösung erst nach längerem Kochen und blos spurenweise.

Die Umwandlung der Stärke in Zucker kann nur dann eine totale und vollständige sein, wenn bestimmte Verhältnisse zwischen der genommenen Substanzmenge, dem sauren Wasser, der Temperatur und der Länge der Digestion eingehalten werden, da sonst zur Bildung intermediärer Produkte, wie lösliche Stärke, Dextrin, — bei Erhöhung der Temperatur und des Säurezusatzes hingegen, zur Caramel-Bildung Anlass ge-

geben wird. Als die vortheilhaftesten Verhältnisse stellten sich Folgende heraus:

1—1,3 Grm. Stärke werden mit ca. 40—50 CC. saurem Wasser (3 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gewicht mit destillirtem Wasser auf 1 Litre erhöht) im zugeschmolzenen Rohre 8 Stunden lang bei 140—145 ° C. digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit werden die Röhren erkalten gelassen, geöffnet, deren Inhalt auf 250 CC. gebracht und mit der Fehling'schen Lösung titrirt.

Versuchsreihe.

Angewandte Stärkemenge.	Zu 10 CC. Fehling, 0,045 Grm. Stärkemehl entsprechend, wurden verbraucht.	Gefundene Stärkemenge.	Differenz.
1,252 Grm.	9,0 CC. Zuckerlösung	1,250 Grm.	— 0,002 Grm.
1,001 „	11,2 „ „	1,004 „	+ 0,003 „
1,238 „	9,2 „ „	1,222 „	— 0,016 „
1,232 „	9,1 „ „	1,236 „	+ 0,004 „

Solche Differenzen liegen bereits in den Grenzen der Beobachtung und sprechen für eine vollständige Inversion.

Die in den vorliegenden Analysen der Getreide und ihrer Mehle angegebenen Bestandtheile sind: Stärke, Albuminate, Asche, Zellstoffe, Dextrin und Fett. Mulder, Horsford u. a. bestreiten die Anwesenheit des Zuckers. Dem gegenüber steht die Thatsache, dass wenn man ein Mehl, sei es Roggen oder Weizen, blos einige Minuten mit Wasser schüttelt, sodann filtrirt, in dem wasserhellen Filtrate die Reduction der Fehling'schen Kupferlösung, sowie der Knapp'schen*) alkalischen Cyanquecksilberlösung direct nachgewiesen werden kann. Concentrirt man das neutral reagirende Filtrat des Mehles und filtrirt von den ausgeschiedenen Eiweissflocken ab, so tritt nach einiger Zeit schon in der Kälte die Reduction der Fehling'schen Lösung mit dieser concentrirteren Flüssigkeit ein. Ich nahm daher keinen Anstand diesen Körper zu bestimmen und als Zucker in meinen Analysen anzuführen.

Es drängt sich nun die Frage auf, welche Veränderung erleiden wohl, ausser der Stärke, die übrigen Bestandtheile des Mehles, bei der Behandlung mit saurem Wasser in zugeschmolzenen Röhren?

Wenn Eiweiss frisch gefällt, coagulirt, oder der Auswaschungsrückstand des Mehles (Kleber) der genannten Behandlungsweise ausgesetzt

*) Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CLIV, p. 253.

wird, so geht ein grosser Theil derselben in Lösung, denn von dem ungelöst Gebliebenen abfiltrirt, erzeugt verdünnte Salpetersäure in dem vollkommen klaren Filtrate eine Fällung, die im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich ist. Ebenso gibt eine Sublimatlösung weisse voluminöse Niederschläge. Durch Kochen coagulirt das gelöste Eiweiss nicht.

Dextrin geht bei der Behandlungsweise in Zucker über, ebenso ein ganz geringer Theil der Cellulose. Mulder warnt deshalb vor der Behandlung der Getreidearten mit Säuren, behufs der Zellstoff-Bestimmung.

Aus dem bisher Gesagten erhellt, dass durch die Umwandlung des Dextrins und der Cellulose in Zucker und durch die im Getreide vorhandene Zuckermenge, die Stärkebestimmungen stets zu hoch ausfallen müssen, wenn den Fehlerquellen nicht Rechnung getragen wird. Dextrin und Zucker werden am einfachsten durch die wässerige Extraction aus dem Getreide entfernt, bevor dasselbe behufs der Stärkebestimmung in Röhren eingeschlossen wird.

In Folgendem theile ich den Gang meiner Analyse mit. Es wurde in den Getreiden bestimmt:

I. Die Feuchtigkeit. Durch Trocknen von 4—5 Grm. des Getreidemehles bei 100° bis zum constanten Gewichte.

II. Die Albuminate. In 1—2 Grm. Mehl nach der Pelouze'schen Modification des Will-Varrentrapp'schen Verfahrens. Aus der gefundenen Menge Stickstoff wurden die Albuminate, aus dem Verhältnisse 15,5 Stickstoff in 100 Albumin, berechnet.

III. Das Fett wurde mittelst Aethers, in dem von Dr. P. Wagner*) vorgeschlagenen bequemen Verdrängungsapparate, aus 4—5 Grm. Mehl extrahirt, die ätherische Lösung abdestillirt und das restirende Fett bei 100° C. getrocknet und gewogen.

IV. Die Asche. Durch Einäscherung von 4—5 Grm. Mehl in einem gewogenen Platintiegel, bei möglichst niedriger Temperatur.

V. Die Stärke. Wie bereits erwähnt, würde durch eine Ueberführung der Stärke in Zucker im ursprünglichen Mehle, in Folge der Anwesenheit von Dextrin und Zucker in demselben, zu fehlerhaften Resultaten Anlass gegeben, wenn diese nicht vorerst entfernt würden. Zu diesem Behufe werden 8—10 Grm. des zu Mehl verwandelten Getreides mit Wasser extrahirt. Es kömmt hiebei darauf an, in möglichst kurzer Zeit eine vollständige Extraction zu erzielen, da die wässerige Lösung

*) Zeitschrift f. analyt. Chemie. Bd. 9, p. 354.

sich durchaus nicht hält und schon nach 24 Stunden sich zu trüben beginnt. Das Filtriren durch Kaffeepapier, Leinwand, Flanell mit dem Bunsen'schen Platinconuse, führte zu unbefriedigenden Resultaten. Am besten bewährte sich in diesem Falle die Anwendung der Real'schen Presse, bestehend aus einem cylindrischen Gefässe von ca. 500 CC. Capacität; dicht am bauchigen Boden befindet sich ein Siebboden, der mit einer Scheibe Flanell, Filtrirpapier etc. bedeckt wird. Nachdem die genommene Mehlquantität mit Wasser gehörig durchschüttelt ist, wird dieselbe in das Gefäss gegossen, da einige Zeit absitzen gelassen, sodann ein luftdicht schliessender Deckel, in dessen Mitte ein Steigrohr von ca. $7^1/_2$ Fuss Länge sich erhebt, fest aufgeschraubt. Nun füllt man das Steigrohr, aus einem hiemit in Verbindung bringbaren Reservoire, mit destillirtem Wasser und regulirt den Gang der Extraction an dem, am bauchigen Boden des Gefässes angebrachten Hahne. Bei meinen Versuchen wurde von der angewandten Mehlmenge 1 Litre Flüssigkeit in einer Zeit von 14 Stunden abgepresst, so dass die letzt' abfliessenden Tropfen auf dem Platinbleche eingedampft, kaum sichtbare Spuren eines Rückstandes hinterliessen. Beim Auseinandernehmen des Apparates, nach beendeter Extraction, sitzt nun das Mehl als ein compacter, zusammengepresster Kuchen am Siebboden, der von der darüber stehenden klaren Flüssigkeit mit Leichtigkeit durch Decantation zu trennen ist. Der so gewonnene Mehlkuchen wird auf eine Glasplatte gebracht und behufs einer schnellen Trocknung unter die Glocke einer Luftpumpe, neben Schwefelsäure gesetzt. Nach 12 Stunden, wenn man von Zeit zu Zeit die Glocke leerpumpt, ist der Mehlkuchen getrocknet, der jetzt aufs Feinste und Gleichförmigste gerieben, schliesslich 5—6 Stunden lang bei 100^0 getrocknet wird. Ein rascheres Trocknen des nassen Mehles, bei höherer Temperatur, kann wegen eintretender Verkleisterung nicht stattfinden und einem Trocknen an der Luft stellt sich die Gährung und das Sauerwerden des Teiges entgegen. Von dem bei 100^0 getrockneten, feinst zerriebenen Mehle wird ein richtiges Mittel von 1,0—1,2 Grm. abgewogen und mit 40 CC. saurem Wasser (3—3,5 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,160 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) in zugeschmolzenem Rohre bei $140—145^0$ C. 8 Stunden lang im Paraffinbade digerirt. Nach Ablauf dieser Zeit lässt man erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 CC., filtrirt nun die in der Flüssigkeit suspendirte Cellulose auf ein bei 100^0 getrocknetes und gewogenes Filter und titrirt das Filtrat mit der bekannten Fehling'schen Lösung.

Nachdem die zur Stärke-Bestimmung verwendete Substanz bereits von den wasserlöslichen Theilen befreit und bei 100° getrocknet war, leuchtet es ein, dass bei der Berechnung des Stärkemehlgehaltes auf ursprüngliche Substanz, die Feuchtigkeit und der gesammte wässerige Extract, vorerst zu der genommenen extrahirten Mehlmenge in aliquoter Weise addirt werden muss. Ferner entsprechen selbstverständlich 0,045 Grm. Stärke 10 CC. Fehling'scher Lösung.

VI. Das Dextrin. Gleichzeitig mit der Röhre für die Stärkebestimmung wird ein zweites Rohr, mit ebenfalls 1,0—1,2 Grm. von dem ursprünglichen, nicht extrahirten Mehle, in's Paraffinbad gesetzt und hiemit genau so verfahren wie in V. Das hiebei erzielte Resultat gibt an die Menge Stärke plus Dextrin plus Zucker. Hievon die in V. bestimmte Stärkemenge abgezogen, gibt Dextrin plus Zucker und hievon endlich die im wässerigen Extracte bestimmte Zuckermenge subtrahirt, lässt die Menge des Dextrins restiren.

VII. Die Zellstoffe. Die in V. und VI. erhaltenen, auf gewogenen Filtern gesammelten Zellstoffe und Hülsen werden vorerst mit Wasser gründlich ausgewaschen, hernach mit Alkohol, so lange das Abfliessende noch trübe und gefärbt erscheint, schliesslich mit Aether gewaschen, bei 100° getrocknet und in verschlossenem Röhrchen gewogen. Beide Cellulosemengen, die in V. und VI. erhaltenen, erstere nach Umrechnung auf ursprüngliche Substanz, gaben gute Uebereinstimmung.

Die so erhaltene Cellulose ist zwar keineswegs so schön weiss wie die Schulze'sche oder Oudemans'sche, sie reagirt jedoch blos schwach auf Stickstoff.

Für die Richtigkeit dieser Cellulose-Bestimmung möge Folgendes zeugen.

In einem Weizen wurde die Cellulose nach Oudemans bestimmt:

15,864 Grm. Mehl gaben 0,925 Grm. Cellulose d. i. 5,8 Proc.
3,4715 « « « 0,226 « « « « 6,5 «

Im Mittel 6,15 Proc.

Bessere Uebereinstimmung konnte nicht erzielt werden, was durch die Anwesenheit variirender und beträchtlicher Mengen von stickstoffhaltiger Substanz leicht erklärlich ist.

In demselben Weizen wurde die Cellulose nach meiner Methode bestimmt:

2,1265 Grm. Mehl gaben 0,0668 Grm. Celluluse d. i. 3,14 Proc.
2,1221 « « « 0,0656 « « « « 3,09 «

Im Mittel 3,115 Proc.

Als nun die Oudemans'sche Cellulose der Schulze'schen Maceration und Waschung ausgesetzt wurde, ergab sich: 0,6179 Grm. der Cellulose mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure behandelt gaben 0,2778 Grm. vollkommen stickstofffreie, schneeweisse Cellulose, also eine Ausbeute von 44,95 Proc. Berechnet man diese auf die oben gefundenen 6,15 Proc. Oudemans'sche Cellulose, so ergeben sich . 2,764 Proc.
Nach meiner Methode . . . . 3,115 «

Differenz . 0,351 Proc.

Die Abnahme der Cellulose bei der Behandlung in zugeschmolzener Röhre ist blos eine ganz geringe, sie beträgt, wie bereits mitgetheilt, 0,4 Proc. der Gesammtcellulose. Nachdem die Oudemans'sche und Schulze'sche Methode die Zellstoffe in grösserem Maasse angreifen, anderseits hingegen der Aschengehalt meiner Cellulose ein grösserer ist, erklärt sich leicht obige Differenz. Ich habe es leider versäumt, die Asche obiger Cellulose zu bestimmen, erachte es aber als eine unumgängliche Nothwendigkeit, dieselbe besonders bei hülsenreichen Getreiden vorzunehmen, da die Aschenmengen gar nicht so unbedeutend sind.

So enthält die nach meiner Methode erhaltene Cellulose von

Weizen	2,77 Proc. Asche	Hafer	8,1 Proc. Asche
Roggen	8,90 « «	Mais	6,80 « «
Gerste	6,88 « «	Reis	11,2 « «

Die in den später angeführten Analysen bestimmten Zellstoffe sind alle nach Abzug des Aschengehaltes notirt.

Untersuchung des wässerigen Extractes. Erwärmt man eine Probe des Auszuges einige Zeit auf dem Wasserbade, so zeigt dieselbe bald eine Trübung, veranlasst durch die Ausscheidung eines in Lösung gewesenen Eiweisskörpers. Vollständiger und deutlicher zeigt sich das Coagulum, wenn eine Säure z. B. Essigsäure zugesetzt wird. Filtrirt man nun und dampft das vollkommen klare Filtrat ein, so scheiden sich abermals Flocken ab, die, näher untersucht, auf Stickstoff reagiren und ebenfalls ein Eiweisskörper zu sein scheinen. Filtrirt man abermals, dampft das Filtrat ziemlich stark ein und versetzt es mit dem gleichen Volumen Alkohol, so fällt Dextrin aus, das, auf seine Reinheit geprüft, einen beträchtlichen Gehalt an Stickstoff ergab, verursacht durch das

Mitfallen eines höchst wahrscheinlich leimartigen Körpers. Das Filtrat des Dextrins endlich reducirt die Fehling'sche Lösung lebhaft, und zwar bei einiger Concentration schon in der Kälte nach einiger Zeit. Hieraus geht zur Genüge hervor, dass eine Trennung des Dextrins von den Eiweisskörpern, sowie eine genaue quantitative Bestimmung derselben auf diesem Wege unmöglich ist. Ich sah mich deshalb genöthigt, das Dextrin wie in VI. angegeben zu bestimmen. Im Uebrigen verfährt man folgendermassen:

Von den erhaltenen 1000 CC. wässerigen Extractes werden

a) 50 CC. möglichst stark eingedampft und in einem Porzellanschiffchen, in dem sich Glassplitter befinden, völlig zur Trockene gebracht, schliesslich bei 100° C. in dem von Prof. Neubauer*) construirten Apparate 2 Stunden lang getrocknet; gibt die Gesammtmenge der in Wasser löslichen Substanzen an.

b) 200 CC. werden ziemlich stark eingedampft, in einer gewogenen Platinschale bei möglichst niederer Temperatur eingeäschert; gibt die in Wasser löslichen Mineralbestandtheile an.

c) 500 CC. des wässerigen Auszuges werden ebenfalls bis fast zur Trockne gebracht, der Inhalt der Schale in ein 100 CC. Kölbchen gespült, bis zur Marke aufgefüllt, filtrirt und das Filtrat mit einer Zehntel Fehling'schen Lösung titrirt. 20 CC. derselben entsprechen 0,01 Grm. Traubenzucker.

d) 200 CC. des wässerigen Auszuges werden fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Gyps aufgenommen, mit Natronkalk gemischt und verbrannt; gibt den Gesammtstickstoffgehalt der in Lösung gegangenen eiweiss- und leimartigen Stoffe. Man begeht keinen sonderlichen Fehler, wenn man aus dem Stickstoffe die Albuminate, nach dem Verhältnisse 15,5 Stickstoff zu 100 Albumin, berechnet, da der Stickstoffgehalt der verschiedenen Eiweisskörper ziemlich constant bleibt. So enthält:

das	Pflanzen-Albumin	15,6	Proc.	Stickstoff**)
«	« Legumin	16,8	«	«
«	« Proteïn	15,6	«	«
«	« Caseïn	15,7	«	«

*) Zeischrift f. analyt. Chemie. Bd. I, p. 166.
**) Strecker's Lehrbuch d. organ. Chemie.

VIII. Die Summe von den in b, c, d bestimmten Körpern, plus dem in VI. bestimmten Dextrine, von a in Abzug gebracht, gibt die Menge der nicht näher bestimmbaren Extractivstoffe.

IX. Die Differenz des in II. bestimmten Gesammtalbumins und der in d bestimmten löslichen Albuminate, gibt die Menge der unlöslichen Eiweissstoffe an.

X. Endlich ergibt sich aus der Differenz der in IV. bestimmten Gesammt- und der in b bestimmten löslichen Asche, die Menge der unlöslichen Aschenbestandtheile.

Bei einiger Zweckmässigkeit in der Eintheilung der Arbeit ist eine solche vollständige Getreideanalyse in 3—4 Tagen beendet.

In Folgendem führe ich eine Reihe von Beleganalysen, im obigen Sinne ausgeführt, vor. Die Weizensorten sind englisches Product vom Jahre 1870. Leider bin ich nicht in der Lage, über die übrigen Körnerfrüchte eine diesbezügliche Auskunft zu geben. Was die Form anbelangt, in der die Getreide der Untersuchung unterworfen wurden, sind Weizen, Roggen, Gerste, Hafer, Mais und Reis in dem Zustande als Handelsprodukte verwendet worden. Hirse und Buchweizen waren von den äusseren Hülsen befreit, Spelz und Dinkel waren total enthülst, also etwa wie ein Roggenkorn.

Die in der Columne L. t. verzeichneten Daten sind Resultate directer Bestimmungen, in der Columne 100^0 t. sind die Resultate auf bei 100^0 getrocknete Substanz berechnet.

Bestandtheile.	Stammbaum-Weizen.		Prinz Albert Weizen.		Broviks-reed Weizen.		Weisser flandrischer Sammtweizen.		Rheinischer Weizen von Cleve.	
	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
Feuchtigkeit . .	12,75	—	12,44	—	12,27	—	12,28	—	12,35	—
Stärke	64,58	74,02	64,36	73,51	61,27	70,17	62,22	70,99	63,10	72,79
Unlösliche Asche .	1,00	1,15	0,60	0,69	0,53	0,61	0,10	0,11	0,20	0,23
Fett	1,61	1,96	1,75	2,03	1,56	1,79	2,28	2,40	1,78	2,05
Zellstoffe . . .	2,71	3,11	2,65	3,07	4,16	4,76	4,30	4,90	3,86	4,45
Unlösl. Albuminate	9,65	11,11	9,53	10,89	11,29	12,93	9,48	11,21	9,56	11,04
Dextrin	1,53	1,76	1,99	2,28	4,60	5,27	4,02	4,58	1,62	1,82
Zucker	1,39	1,60	1,36	1,56	0,93	1,07	0,53	0,58	0,51	0,59
Lösl. Albumin (Im wäss. Extracte best.)	0,29	0,35	0,33	0,38	0,84	0,96	1,66	1,79	1,38	1,59
Lösl. Asche (Im wäss. Extracte best.)	0,71	0,82	0,91	1,05	1,42	1,63	1,38	1,57	1,44	1,66
Extractivstoffe (Im wäss. Extracte best.)	3,59	4,12	3,94	4,54	0,71	0,81	1,64	1,87	3,27	3,78
Summe	99,81	100,00	99,86	100,00	99,58	100,00	99,89	100,00	99,07	100,00

Bestandtheile.	Roggen.		Gerste.		Hafer.		Mais.		Reis.		Hirse.	
	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.	L. t.	100⁰ t.
Feuchtigkeit . .	13,85	—	13,88	—	13,61	—	13,89	—	12,51	—	12,90	—
Stärke	56,41	65,60	54,07	62,65	45,78	53,62	62,69	72,27	74,88	85,41	60,22	69,20
Unlösl. Asche. .	0,22	0,24	1,07	1,23	2,33	2,73	0,33	0,38	0,39	0,45	0,56	0,64
Fett	2,17	2,52	2,66	3,08	4,20	4,92	4,36	5,03	0,78	0,90	4,17	4,79
Zellstoffe . . .	3,93	4,22	7,76	8,88	16,21	18,98	4,19	4,82	0,76	0,87	3,73	4,28
Unlösl. Albuminate	9,11	10,60	12,43	14,28	10,36	12,13	8,63	9,95	8,78	10,01	14,11	16,22
Dextrin	4,97	5,78	1,70	1,96	1,25	1,46	0,76	0,83	1,11	1,27	1,12	1,29
Zucker (im wäss. Extracte best.)	1,87	2,17	2,43	2,71	0,32	0,37	1,38	1,59	Spur		0,45	0,52
Lösl. Albumin. (im wäss. Extracte best.)	3,33	3,87	1,77	2,05	2,30	2,69	1,87	2,16	0,41	0,46	1,18	1,36
Lösl. Asche . (im wäss. Extracte best.)	1,23	1,50	1,26	1,45	1,23	1,44	1,15	1,32	0,45	0,51	1,03	1,18
Extractivstoffe (im wäss. Extracte best.)	3,01	3,50	1,50	1,73	1,42	1,66	1,43	1,65	0,11	0,12	0,45	0,52
Summe	99,89	100,00	100,53	100,00	99,01	100,00	100,68	100,00	100,18	100,00	99,92	100,00

Bestandtheile.		Buchweizen.		Dinkel.		Spelz.	
		L. t.	100° t.	L. t.	100° t.	L. t.	100° t.
Feuchtigkeit		12,72	—	12,82	—	13,10	—
Stärke		67,82	77,64	61,61	71,13	61,72	71,60
Unlösl. Asche		0,54	0,61	0,65	0,75	0,52	0,60
Fett		2,53	2,89	2,96	3,42	2,53	2,72
Zellstoffe		1,79	2,05	2.27	2,62	2,92	3,38
Unlösl. Albuminate		6,47	7,40	9,47	10,94	9,03	10,77
Dextrin		—	—	1,32	1,52	2,12	2,46
Zucker	Im wässerigen Extracte bestimmt.	—	—	0,92	1,06	1,06	1,23
Lösl. Albuminate	Im wässerigen Extracte bestimmt.	4,08	4,67	2,43	2,81	2,27	2,63
Lösl. Asche	Im wässerigen Extracte bestimmt.	0,96	1,09	1,30	1,50	1,39	1,61
Extractivstoffe.	Im wässerigen Extracte bestimmt.	3,20	3,65	3,68	4,25	2,59	3,00
Summe		100,01	100,00	99,43	100,00	99,25	100,00

II.

Ueber die Methoden der Zuckerbestimmung.

Von Herrn Professor Dr. C. Neubauer aufgefordert, unternahm ich es, die Zuckerbestimmungen nach den von Fehling und von C. Knapp vorgeschlagenen maassanalytischen Methoden, sowie dem Polarisations- und Gährverfahren, auszuführen, um zu ersehen, in wie ferne die erhaltenen Resultate vergleichbar seien.

Zu diesem Behufe musste eine Zuckerlösung vorhanden sein, von genau bekanntem Gehalte an reinem Traubenzucker $C_{12}H_{12}O_{12}$. Nach vorliegenden Vorschriften soll der käufliche Traubenzucker bei 100° C. getrocknet und sodann mit absolutem Alkohol mehrere Stunden lang gekocht werden. Beim Erkalten des Alkohols krystallisirt aus demselben der Traubenzucker in warzenähnlichen Formen aus. Der angewandte Traubenzucker war fast schneeweiss, schmolz jedoch schon unter 100°. Beim Erstarren waren zwei Schichten bemerkbar, eine untere zähe, braune,

und eine obere weisse krystallinische Schichte. Diese von der unteren getrennt, sodann aus Alkohol umkrystallisirt, gab ein schönes Produkt, jedoch eine sehr geringe quantitative Ausbeute. Günstigere Resultate erhält man, wenn man eine möglichst concentrirte Lösung von Traubenzucker bereitet und dieselbe (nach Scheibler's Erfahrung am besten durch directes Exponiren dem Sonnenlichte) zur Krystallisation hinstellt. Nach einigen Tagen erstarrt die ganze Lösung zu einem kompakten Krystallbrei, bestehend aus Traubenzuckerkrystallen, die noch von unkrystallisirbarem Zucker umschlossen sind, ähnlich wie bei dem erstarrten Honig. Durch Waschen mit verdünntem Alkohol und Auspressen der Krystalle zwischen Fliesspapier, können dieselben ziemlich rein erhalten und Behufs fernerer Reinigung aus siedendem absolutem Alkohol umkrystallisirt werden.

Einfacher und schneller kömmt man zum Ziele, wenn man das Inversions-Verfahren einschlägt. Die Inversion des Rohrzuckers gelingt vollständig, wenn man folgende Verhältnisse einhält:

2—3 Grm. möglichst weisser, fein zerriebener und getrockneter Kandis werden in zugeschmolzenen Röhren mit etwa 35—40 CC. äusserst schwach angesäuertem Wasser (1,5—2 CC. verdünnte Schwefelsäure von 1,12 spec. Gew. auf 1000 CC. Wasser) 3 Stunden lang im Paraffinbade bei 130—135 ^{0} C. digerirt.

Die Temperatur bleibe so constant wie möglich und übersteige namentlich 135 ^{0} C. nicht, da sonst durch Caramelisirung Verluste erlitten werden. Man lässt im Bade erkalten, öffnet die Röhre, bringt deren Inhalt auf 250 CC. und titrirt nun mit der bekannten Fehling'schen Lösung, ehe 24 Stunden nach dem Oeffnen verstrichen sind, da eine Zuckerlösung beim längeren Stehen stets an Zuckergehalt abnimmt. Ja es gelingt selbst die Inversion des Rohrzuckers vollständig ohne irgend einen Säurezusatz, wenn die genommene Zuckerquantität auf ein Geringeres reducirt und die Zeitdauer der Digestion 6 Stunden lang fortgesetzt wird. Die Resultate, die sich ergaben, sind folgende:

1) 3 Grm. Rohrzucker wurden unter Einhaltung obiger Verhältnisse mit Säure 3 Stunden lang digerirt und der Inhalt der Röhre auf 500 CC. gebracht.

8 CC. der Zuckerlösung entsprachen 10 CC. der Fehling'schen Lösung oder 0,05 Grm. Zucker. Somit enthielten 500 CC. der Zuckerlösung 3,125 Grm. Invertzucker. In 500 CC. der Lösung waren jedoch

3 Grm. Rohrzucker entsprechende 3,1579 Grm. Invertzucker, nach dem Ansatze

$$C_{12}H_{11}O_{11} : C_{12}H_{12}O_{12} = 3 : x \text{ oder}$$
$$171 : 180 = 3 : x \qquad x = 3{,}1578 \text{ Grm.}$$

Gefunden wurden 3,125 «

Differenz 0,0328 Grm.

2) 2,001 Grm. Rohrzucker, entsprechend 2,107 Grm. Invertzucker wurden ohne Zusatz einer Säure 6 Stunden lang in zugeschmolzenen Röhren bei 130—135° C. digerirt, sodann der Inhalt der Röhren auf 250 CC. gebracht und nach Fehling titrirt.

6 CC. der Zuckerlösung entsprachen 0,05 Grm. Zucker, in 250 CC. der Zuckerlösung waren somit 2,0833 Grm. Invertzucker,

die theoretische Menge beträgt 2,107 «

Differenz . 0,0137 Grm.

Aehnliche Fehler liegen bereits in den Grenzen der Beobachtung und thun meinem Ausspruche „der vollkommenen Inversion" keinen Abbruch.

In dem Maihefte der Annalen der Chemie und Pharmacie Bd. CLIV. pag. 252 ist eine Methode der Zuckerbestimmung beschrieben, die C. Knapp auf Liebig's Veranlassung in Ausführung brachte. Die Methode basirt auf der vollständigen Zersetzung einer alkalischen Cyanquecksilberlösung durch Traubenzucker in der Siedhitze, was unter gleichen Umständen bei Rohrzucker nicht der Fall ist.

Behufs der Bereitung der Normal-Flüssigkeit löst man 10 Grm. reines, trockenes Cyanquecksilber in Wasser, fügt 100 CC. Natronlauge vom spec. Gew. 1,145 hinzu und verdünnt auf 1000 CC. Durch eine Reihe von Versuchen ermittelte der Verf., dass 400 Milligramme Cyanquecksilber durch 100 Milligramme wasserfreien Traubenzucker in alkalischer Lösung beim Sieden reducirt werden. Die Titrirung wird ganz wie bei Fehling ausgeführt. Man bringt 40 CC. der Cyanquecksilber-Lösung in einem Kölbchen zum gelinden Sieden und setzt von der etwa halbprocentigen Zuckerlösung so lange zu, bis alles Quecksilber ausgefällt ist. In der verbrauchten Zuckerlösung waren 100 Milligramme wasserfreier Traubenzucker enthalten.

Zur Beurtheilung des Verlaufes der Operation bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Flüssigkeit auf ein Stück schwedisches Filtrirpapier, welches ein Becherglas verschliesst, in dem sich etwas stärkeres Schwefelammonium befindet. So lange unzersetztes Cyanquecksilber in Lösung ist, entsteht auf dem Papier ein brauner Fleck und der End-

punkt der Operation ist, wenn solcher sich nicht mehr zeigt. Weit schärfer zeigt sich dieser Punkt, wenn man einen Tropfen auf einen Streifen feinstes schwedisches Filtrirpapier bringt, dann mit dem Glasstabe einen Schwefelammoniumtropfen dicht über den Flecken eine halbe Minute hält. Zu Anfang wird der ganze Fleck braun, aber gegen Ende der Operation zeigt sich nur am Rande ein hellbrauner Ring, der zuletzt nur undeutlich erkannt werden kann. Der transparente frische Fleck bleibt endlich völlig unverändert. Lässt man den Flecken trocknen, so zeigt sich noch immer ein hellbrauner Ring von HgS, indem in der Lösung stets eine Spur von Traubenzucker wie von Cyanquecksilber bleibt, die erst durch Ueberschuss des Einen oder Andern entfernt wird. Der Genauigkeit der Probe thut diess keinen Eintrag, wenn nur die Färbung des frischen Fleckens als maassgebend angenommen wird.

Momentan und mindestens eben so empfindlich tritt die Reaction ein, wenn man den transparenten Fleck ansäuert und mit Schwefelwasserstoff reagirt. Zu diesem Behufe taucht man ein Haarröhrchen bis unter das Niveau der zu prüfenden Flüssigkeit und bringt die daselbst aufgestiegene geringe Flüssigkeitsmenge durch gelindes Herausblasen auf ein Stück schwedisches Papier, lässt nun den transparenten Fleck zuerst von den Dämpfen der rauchenden Salzsäure, hernach von Schwefelwasserstoff durchziehen; indem man den Flecken über die entsprechenden Flaschenmündungen hält. Die Reaction tritt scharf und fast momentan ein, wenn die angewandten Agentien möglichst stark sind.

Diese Reaction ist übrigens auch bei der Fehling'schen Titrirmethode recht gut anwendbar und ist in vielen Fällen, besonders wo man es mit complicirten (Dextrin, Eiweiss, Gerbsäure enthaltenden) zuckerhaltigen Flüssigkeiten zu thun hat und beim Titriren sich undeutlich grünliche Färbungen einstellen, ein ganz angenehmer Behelf, den Endpunkt der Reaction sicher zu bestimmen.

Als Beleg wurden 8,0021 Grm. Rohrzucker, entsprechend 8,422 Grm. Invertzucker auf 1000 CC. gebracht und die Lösung titrirt.

I. a. Nach Knapp.
11,4 CC. der Zuckerlösung (im Mittel) entsprachen 40 CC. der Knapp'schen Lösung oder 0,1 Grm. Invertzucker; somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,77 Grm. Invertzucker.

b. Nach Fehling.
5,8 CC. der Zuckerlösung = 0,05 Grm. Zucker, somit sind in 1000 CC. der Zuckerlösung 8,62 Grm. Invertzucker.

II. Ohne Säure invertirt.

2,001 Grm. Rohrzucker = 2,107 Grm. Invertzucker auf 250 CC.

a. Nach Fehling.

6 CC. = 0,05, somit 2,083 Grm. in 250 CC. oder 98,87 Proc.

b. Nach Knapp.

11,9 CC. = 0,1, « 2,100 « « « « 99,98 «

Hieraus ist somit ersichtlich, dass die Knapp'sche mit der Fehling-schen Probe übereinstimmende Resultate liefert. Es ist jedoch zu beachten, dass, bei der Vornahme einer Prüfung nach der Knapp'schen Titrirmethode, die zu prüfende Flüssigkeit vollkommen klar und frei von suspendirtem Quecksilber sein muss, da dasselbe in so fein vertheiltem Zustande von den angewandten Agentien ebenso empfindlich angezeigt wird und zu missliebigen Irrthümern Veranlassung geben kann.

Es kann noch ein Umstand nicht unerwähnt bleiben. Beim Titriren verschiedener Trauben-Moste zeigte sich's, dass die Fehling'sche und die Knapp'sche Methode schöne Uebereinstimmung erzielten. In vielen Fällen jedoch stellten sich beträchtliche Differenzen ein. Wenn ein Most gleich nach dem Keltern den Proben unterzogen wurde, ergaben sich folgende Resultate:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. erhöht.

19,4 CC. Zuckerl. = 0,1 Grm. Zucker oder 40 CC. Knapp'sche Lösung = 12,88 Proc.

9,7 « « = 0,05 « « « 10 „ Fehling'sche Lösung = 12,88 «

2. 5 CC. Most auf 100 CC. erhöht.

12,2 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,39 Proc. n. Knapp.

6 « = 0,05 « « = 16,66 « n. Fehling.

Moste hingegen, die einige Tage der atmosphärischen Luft exponirt waren, jedoch noch keine Merkmale einer Gährung zeigten, ergaben folgende Verhältnisse:

1. 10 CC. Most auf 250 CC. verdünnt.

Nach Knapp: 24,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 10,2 Proc.

Nach Fehling: 9,2 « = 0,05 « « = 13,59 «

2. Ein andrer Most, 10 CC. auf 250 CC. erhöht.

Knapp: 15,3 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 16,34 Proc.

Fehling: 9,2 « = 0,05 « « = 13,59 «

3. Ein anderer Most, 10 CC. auf 250 CC. verdünnt.

Knapp: 16,5 CC. = 0,1 Grm. Zucker = 15,15 Proc.

Fehling: 9,5 « = 0,5 « « = 13,15 «

Ob vor dem Eintritte der Gährung der in den Mosten enthaltene Zucker sich in verschiedene und die alkalische Cyanquecksilberlösung in geringerem oder höherem Grade reducirende Zuckerarten spaltet, möge dahingestellt bleiben. Die besagten Moste drehten sämmtlich die Polarisationsebene nach links.

Bestimmung des Zuckers durch die geistige Gährung.

Die Gährversuche wurden in dem bekannten Fresenius-Will'schen Kölbchenpaare vorgenommen.*) In dem einen Kölbchen befand sich die zuckerhaltige Flüssigkeit von genau bekanntem Gehalte (durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge bereitet) sammt reiner ausgewaschener Hefe. Die sich hier entwickelnde Kohlensäure wird durch das zweite bis zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Kölbchen geleitet, wo das Gas entfeuchtet und gewaschen entweicht. Aus der Gewichtsdifferenz des Apparates, vor und nach der Gährung, ergibt sich die Menge der entwickelten Kohlensäure, woraus auf die vorhanden gewesene Zuckermenge Rückschluss gemacht wird, da nach Pasteur 100 Thl. Zucker 46,7 Thl. CO_2 bei der Gährung entwickeln.

Die angestellten Versuche bestätigten die bekannte Thatsache, dass die Resultate stets zu niedrig ausfallen, was in der Unmöglichkeit seine Begründung findet, die Kohlensäure genau zu bestimmen. Der in der Gährflüssigkeit absorbirten Kohlensäure wird keine Rechnung getragen, indem das Durchsaugen von Luft nach beendeter Gährung bloss die Kohlensäure aus dem Apparate verdrängt und in der vergohrenen Flüssigkeit noch immer eine Menge Kohlensäure vorhanden ist, entsprechend der Löslichkeit und dem Partialdrucke des Gases, wie der Menge der vergohrenen Flüssigkeit. Ferner ist die Menge der entwickelten Kohlensäure nicht nur von der Zuckerquantität abhängig, Concentrationsverhältnisse, Temperatur der Vergährung etc. üben ebenfalls, wenn auch in geringerem Maasse, ihren Einfluss aus. Es tritt auch nicht selten z. B. bei der Vergährung der käuflichen Traubenzucker noch der Uebelstand ein, dass im Destillationsrückstande der vergohrenen Flüssigkeit eine braune, melassige, übelschmeckende Masse restirt, die die Fehling'sche sowohl wie die Knapp'sche Lösung im hohen Grade reducirt; also wie es scheint ein unvergährbarer Zucker, der einerseits der Kohlensäure-Entwicklung sich entzieht, andrerseits hingegen von den Titriragentien angezeigt wird.

*) Neubauer und Vogel's Harnanalyse, pag. 65.

Eine Zuckerlösung, dargestellt durch Inversion einer gewogenen Rohrzuckermenge, enthaltend 7,3625 Proc. Invertzucker, wurde für die Vergährungsversuche bereitet:

a. 40 CC. der obigen Lösung, enthaltend 2,945 Grm. Zucker, entwickelten 1,22 Grm. Kohlensäure. Somit berechnet sich der Zuckergehalt nach dem Ansatze:

100 Zucker: 46,7 CO_2 = x : 1,22,

x = 2,61 Grm. Zucker, auf 100 Zucker berechnet 88,6 Proc. anstatt 100 Proc.

b. 50 CC. derselben Lösung, enthaltend 3,681 Grm. Zucker, gaben 1,515 Grm. CO_2, dem entspricht eine Zuckermenge von 3,244 Grm. oder auf 100 Zucker bezogen 88,1 Proc. anstatt 100 Proc.

Was endlich die Bestimmung des Zuckers durch Polarisation anbelangt, findet dieselbe insofern eine beschränktere Anwendung, da die Methode nur da gute und brauchbare Resultate liefert, wo man es mit einer bestimmten Zuckerart zu thun hat, und überall da, wo man Zuckerarten von verschiedenem Drehungsvermögen, oder neben dem Zucker noch andere auf die Drehung influirende Substanzen in einer Flüssigkeit vor sich hat, die Angaben des Polarisations-Saccharimeters unzulässig sind. Meine Versuche wurden mit dem Ventzke-Soleil'schen Apparate vorgenommen.

In Folgendem möge eine Reihe von Beispielen ein allgemeines Bild der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Zuckerbestimmungen und deren Fehlergrenzen vorführen.

Zuckerart.	Titrirmethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling.	Nach Knapp		
Eine 5,338 proc. (aus Alkohol krystallisirt) reine Traubenzucker-Lösung .	a *) = 5,37 . . . b = 100,6 Proc.	5,28 98,9 Proc.	5,2 97,5 Proc.	4,98 92,5 Proc.
Eine 7,362 proc. aus Rohrzucker erhaltene Invertzucker-Lösung	a = 7,32 . . . . b = 99,4 Proc..	7,50 101,8 Proc.	Links — 3	6,52 88,5 Proc.
Selbstbereiteter, direct nach dem Pressen untersuchter Most	12,88 Proc.	12,88 Proc.	Links — 3,6	—
Desgl. Ein anderer Most	16,66 Proc.	16,39 Proc.	Links	—

*) a = Zuckermenge in 100 Flüssigkeit.
b = „ „ 100 Zucker.

Zuckerart.	Titrirmethoden.		Polarisirt.	Gährung.
	Nach Fehling	Nach Knapp		
Längere Zeit der Luft exponirter Most	13,59 Proc.	10,2 Proc.	Links	—
Desgl. Ein anderer Most	13,59 Proc.	16,34	Links	—
Käuflicher Traubenzucker 10 Grm. auf 100 CC. . .	a = 8,0 b = 80 Proc.	8,34 83,4 Proc.	6,8 68 Proc.	6,208 62,08Proc.
Desgl. 12 Grm. auf 100 CC.	a = 10,24 b = 85,32	10,24 85,32	9,48 79,0 Proc.	7,56 63 Proc.
Diabetische Harne 1 . . .	3,59 Proc.	3,68 Proc.	2,4 Proc.	—
„ „ 2 . . .	3,67 „	3,47 „	2,3 „	—
„ „ 3 . . .	4,16 „	4,21 „	3,0 „	—

Es ist auffallend, dass die diabetischen Harne stets beim Titriren einen höheren Zuckergehalt anzeigen als durch Polarisiren.

Ich möchte noch einem in der Einleitung gemachten Ausspruche, dass eine Zuckerlösung beim Stehen an der Luft stets an Gehalt abnimmt, gerecht werden. Nach einigem Stehen schon beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben, bald bemerkt man auf der Oberfläche derselben eine lebhafte Pilzvegetation sich entwickeln, in der Flüssigkeit schweben Mycelienfäden, mit deren Zunahme der Zucker allmählich verschwindet. Um diese Abnahme zu bestimmen wurde die Zuckerlösung in einem Kölbchen mit Haarröhrchen-Verschlusse aufbewahrt, wo also die Luft in dem Gefässe circuliren konnte und die Verdunstung der Flüssigkeit hierbei auf ein Minimales reducirt war.

Von Zeit zu Zeit wurden Proben gemacht:

a. Mittelst der Fehling'schen Lösung.

Datum.	Zucker Proc.
5. August,	0,801 Proc.,
7. «	0,778 «
16. «	0,649 «
25. «	0,625 «
3. September,	0,588 «
3. October,	0,550 «
2. Dezember,	0,500 «

b. Durch Polarisation.

Datum.	Zucker Proc.
5. August,	5,73 Proc.,
3. September,	3,7 «
3. Dezember,	3,0 «

Diese Versuche werden in ähnlichem Sinne fortgesetzt.

Schliesslich kann ich nicht umhin, dem Herrn Professor Dr. C. Neubauer für die Rathschläge, mit denen er mir zur Seite stand, sowie dem Herrn Geh. Hofrath Dr. R. Fresenius, für die Bereitwilligkeit, mit der er mir seinen bibliothekarischen Schatz zur Verfügung stellte, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Druck von Carl Ritter in Wiesbaden.